

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-140386

(43)Date of publication of application : 25.05.1999

(51)Int.Cl. C09J 7/00
C09J 7/02
C09J163/00
C09J179/08
H01L 21/52
// C08G 73/10

(21)Application number : 09-312543

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 14.11.1997

(72)Inventor : MASUKO TAKASHI
HASEGAWA YUJI
TAKEDA SHINJI
NOMURA MASANORI

(54) ADHESIVE FILM, PRODUCTION THEREOF, SUPPORT MEMBER WITH ADHESIVE FILM,
AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive film which withstands soldering heat in mounting, generates an outgas (fume) little, and does not stain semiconductor elements or a heating apparatus.

SOLUTION: An adhesive film of which the wt. loss after 2-min heating at 250° C is 100 μ f or lower per mm³ of the film is obtd. by mixing a thermoplastic resin, a thermosetting resin having a mol.wt. of 400-1,500, and if necessary a filler in an org. solvent, forming a layer from the resultant mixture on a substrate, heating and drying the layer, and removing the substrate. A polyimide resin is suitable as the thermoplastic resin; and an epoxy resin, as the thermosetting resin.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-140386

(43)公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 9 J 7/00		C 0 9 J 7/00	
7/02		7/02	Z
163/00		163/00	
179/08		179/08	Z
H 0 1 L 21/52		H 0 1 L 21/52	E
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平9-312543	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成9年(1997)11月14日	(72)発明者	増子 崇 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式 会社筑波開発研究所内
		(72)発明者	長谷川 雄二 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式 会社筑波開発研究所内
		(72)発明者	武田 信司 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式 会社筑波開発研究所内
		(74)代理人	弁理士 若林 邦彦 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 接着フィルム、その製造法、接着フィルム付き支持部材及び半導体装置

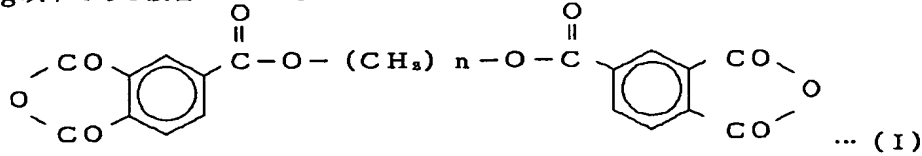
(57)【要約】

【解決手段】熱可塑性樹脂と、分子量が400～1500の熱硬化性樹脂と、必要に応じてフィラーとを、有機溶媒中で混合し、基材上に前記混合液の層を形成させ、加熱・乾燥し、基材を除去することによって、250℃で2分間加熱したときの重量減少量が接着フィルム1mm³当たり100μg以下である接着フィルムが得られる。熱可塑性樹脂としてはポリイミド樹脂、熱硬化性樹脂としてはエポキシ樹脂が好適である。

【効果】本発明の接着フィルムは、実装時の半田付け熱処理に耐え、かつ、アウトガス（フューム）発生量が少ないので、半導体素子や加熱装置を汚染しない。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂を含有する接着フィルムであって、前記接着フィルムを 250℃で 2 分間加熱したときの重量減少量が、接着フィルム 1 m² 当り 100 μg 以下である接着フィルム。 *

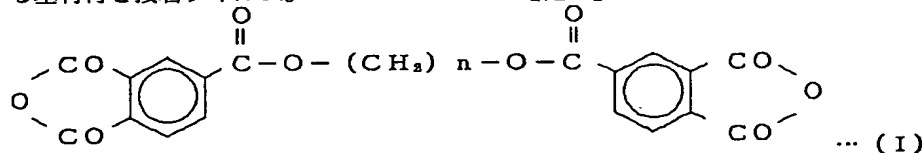


(式中、n は 2～20 の整数を示す。) のテトラカルボン酸二無水物の含量が全テトラカルボン酸二無水物の 30 モル% 以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂である、請求項 2 の接着フィルム。

【請求項 4】熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である、請求項 1～3 いずれかの接着フィルム。

【請求項 5】熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂及びフィラーを含有する接着フィルムであって、前記接着フィルムを 250℃で 2 分間加熱したときの重量減少量が、接着フィルム 1 mm² 当り 100 μg 以下である接着フィルム。 20

【請求項 6】基材に請求項 1～4 のいずれかの接着フィルムが付着している基材付き接着フィルム。 ※



(式中、n は 2～20 の整数を示す。) のテトラカルボン酸二無水物の含量が全テトラカルボン酸二無水物の 30 モル% 以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂を用いる、請求項 3 の接着フィルムの製造法。 30

【請求項 11】請求項 10 の製造法において、熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いる、請求項 4 の接着フィルムの製造法。

【請求項 12】請求項 8～11 の製造法において、熱硬化性樹脂の使用量が、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 1～100 重量部である、請求項 1～4 いずれかの接着フィルムの製造法。

【請求項 13】(1) 熱可塑性樹脂と、分子量が 400～1500 の熱硬化性樹脂と、フィラーとを、有機溶媒中で混合し、(2) 基材上に前記混合物の層を形成させ、(3) 加熱・乾燥し、(4) 基材を除去する、請求項 5 の接着フィルムの製造法。

【請求項 14】(1) 熱可塑性樹脂と、分子量が 400～1500 の熱硬化性樹脂とを、有機溶媒中で混合し、(2) 基材上に前記混合液の層を形成させ、(3) 加熱・乾燥する、請求項 6 の基材付き接着フィルムの製造法。

* 【請求項 2】熱可塑性樹脂がポリイミド樹脂である、請求項 1 の接着フィルム。

【請求項 3】ポリイミド樹脂が、次の式 (I)

【化 1】

※ 【請求項 7】基材に請求項 5 の接着フィルムが付着している基材付き接着フィルム。

【請求項 8】(1) 熱可塑性樹脂と、分子量が 400～1500 の熱硬化性樹脂とを、有機溶媒中で混合し、

(2) 基材上に前記混合液の層を形成させ、(3) 加熱・乾燥し、(4) 基材を除去する、請求項 1 の接着フィルムの製造法。

【請求項 9】請求項 8 の製造法において、熱可塑性樹脂としてポリイミド樹脂を用いる、請求項 2 の接着フィルムの製造法。

【請求項 10】請求項 9 の製造法において、ポリイミド樹脂として、式 (I)

【化 2】

【請求項 15】(1) 熱可塑性樹脂と、分子量が 400～1500 の熱硬化性樹脂と、フィラーとを、有機溶媒中で混合し、(2) 基材上に前記混合物の層を形成させ、(3) 加熱・乾燥する、請求項 7 の基材付き接着フィルムの製造法。

【請求項 16】支持部材上に請求項 1～7 のいずれかの接着フィルムを接着させた接着フィルム付き支持部材。

【請求項 17】半導体素子を請求項 1～5 のいずれかの接着フィルムで支持部材に接着し、半導体素子を封止材で封止した半導体装置。

【発明の詳細な説明】

40 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着フィルム、その製造法、接着フィルム付き支持部材及び半導体装置に関し、更に詳しくは、半導体素子等の電子部品とリードフレームや絶縁性支持基板等の支持部材との接着材料、すなわちダイボンド用に好適な接着フィルム及びその製造法、並びにその接着フィルムを用いてつくられる接着フィルム付き支持部材及び半導体装置に関する。

【0002】

50 【従来の技術】半導体素子等の電子部品とリードフレームや絶縁性支持基板等の支持部材との接着材料として

は、従来、Au-Si共晶合金、半田、銀ペースト、接着フィルム等が知られている。これらのなかで、Au-Si共晶合金及び半田は弾性率が大きく、半導体素子の高集積化に対応した大型チップへの適用が困難なため、近年は、弾性率が小さい銀ペーストや接着フィルムが主に使用されている。銀ペーストは耐熱信頼性の点から熱硬化性樹脂を主成分としたものが主流であり、接着フィルムはフィルム形成性の点から熱可塑性樹脂を用いたものが主流であるが、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とを用いた接着フィルムも提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】熱硬化性樹脂を主成分とした銀ペーストは、半導体パッケージの組み立て加熱時に、銀ペーストから発生するアウトガス（フューム）が半導体素子を汚染し、ワイヤボンダ工程におけるワイヤボンダビリティ（ワイヤボンダ特性）が低下する問題がある。また、フュームが加熱装置に付着するという問題もある。

【0004】熱可塑性樹脂を用いた接着フィルムは、加熱時に発生するアウトガス（フューム）量が少なく、融点の低い熱可塑性樹脂を選んで用いると接着温度を低くすることができ、リードフレームの酸化等、チップに与えるダメージを少なくすることができる。しかし、融点の低い熱可塑性樹脂を用いた接着フィルムは、熱時の接着力が低いのでダイボンダ後の熱処理（例えばワイヤボンダ工程、封止工程等）に耐えられないという問題がある。

【0005】また、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とを用いた接着フィルムは、融点の低い熱可塑性樹脂を選んで用いることによって接着温度の低温化を図り、熱硬化性樹脂を使用することによって、熱時における高い接着力と共に実装時における250℃前後の半田付け熱処理にも耐えることができるが、熱硬化性樹脂を含有するため加熱時にアウトガスが発生し易い問題がある。

【0006】本発明の目的は、半導体素子等の電子部品とリードフレームや絶縁性支持基板とを接着させる接着フィルムであって、熱時における高い接着力と共に実装時における250℃前後の半田付け熱処理にも耐え、かつ、アウトガス（フューム）発生が少なく、それゆえ、半導体素子や加熱装置の汚染、ワイヤボンダ特性の低下等の問題も解決する接着フィルムを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】熱硬化性樹脂を主成分とした銀ペーストや熱硬化性樹脂を含む接着フィルムが加熱された時に発生するアウトガス（フューム）成分を分析したところ、これは主として使用した熱硬化性樹脂の未反応樹脂、溶剤又は反応性希釈剤に起因することが分かった。そこで、種々の熱硬化性樹脂の検討及び接着フィルム製造条件の最適化等を鋭意検討し、本発明を完成

するに至ったのである。

【0008】すなわち、本発明は先ず、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂を含有する接着フィルムであって、前記接着フィルムを250℃で2分間加熱したときの重量減少量が、接着フィルム1mm³当たり100μg以下である接着フィルムを提供する。また、本発明は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂及びフィラーを含有する接着フィルムであって、前記接着フィルムを250℃で2分間加熱したときの重量減少量が、接着フィルム1mm³当たり100μg以下である（フィラー入り）接着フィルムを提供する。ここで、上記接着フィルムは、基材に接着フィルムが付着しているもの（すなわち、基材付き接着フィルム）であってもよい。

【0009】本発明は、また、上記の接着フィルム又は基材フィルム付き接着フィルムの製造法も提供する。すなわち、上記接着フィルムの製造法は、（1）熱可塑性樹脂と、分子量が400～1500の熱硬化性樹脂と、必要に応じてフィラーとを、有機溶媒中で混合し、

（2）基材上に前記混合物の層を形成させ、（3）加熱・乾燥し、（4）基材を除去する、ことを特徴とする。

【0010】上記基材付き接着フィルムの製造法は、

（1）熱可塑性樹脂と、分子量が400～1500の熱硬化性樹脂と、必要に応じてフィラーとを、有機溶媒中で混合し、（2）基材上に前記混合物の層を形成させ、（3）加熱・乾燥する、ことを特徴とする。

【0011】また、本発明は、支持部材上に前記接着フィルムを接着させた接着フィルム付き支持部材を提供する。

【0012】更に、本発明は、半導体素子を上記の接着フィルムを用いて支持部材に接着し、半導体素子を封止材で封止した半導体装置を提供する。

【0013】なお、本明細書において「分子量400～1500の熱硬化性樹脂」とは、分子量400～1500の熱硬化性樹脂の量が用いた熱硬化性樹脂全量に対して85重量%以上である樹脂のことを意味する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の接着フィルムは、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂を含有する接着フィルムであって、これを250℃で2分間加熱したときの重量減少量は、接着フィルム1mm³当たり100μg以下、更に好ましくは60μg以下である。重量減少量が100μgを越えると、加熱時のアウトガス（フューム）発生量が多くなり、半導体素子を汚染させ、加熱装置にフュームが付着する危険性が高くなる。

【0015】本発明の接着フィルムに含まれる熱可塑性樹脂は、限定されるものではなく、例えば、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエステル樹脂、シロキサンポリイミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂等があるが、好ましいものはポリイミド樹脂である。ポリイミド樹脂については、後に詳しく述べ

る。

【0016】本発明の接着フィルムに含まれる熱硬化性樹脂は、250℃で2分加熱したときの接着フィルムの重量減少量が接着フィルム1mm³当り100μg以下となるような樹脂の中から選ぶ。そのような樹脂は種々の熱硬化性樹脂から選ぶことができるが、好ましいものはエポキシ樹脂である。使用される熱硬化性樹脂については、後に詳しく述べる。また、上記重量減少量は、接着フィルムを試験板に接近させ250℃で2分加熱後の試験板に付着するフューム量と相関する。そこで、この

【0017】なお、重量減少量及びフューム付着量は、次の方法で測定できる。基板上に、適当な大きさに切断した接着フィルムを載せ、その上に試験板を接近させて設置する。このサンプルを表面温度が250℃の熱盤上に置き、2分間加熱する。室温に冷却した後、接着フィルムの重量を測定し、加熱処理前の接着フィルムの重量と比べ接着フィルムの重量変化量（単位：μg/mm³（接着フィルム））を求め、これを重量減少量とする。また、試験板に付着したフューム重量（単位：μg/mm³（接着フィルム））を測定し、フューム付着量とする。

【0018】本発明の接着フィルムに含まれるフィラーとしては、銀粉、金粉、銅粉等の金属フィラー、シリカ、アルミナ、チタニア、ガラス、酸化鉄、セラミック、窒化ホウ素等の無機フィラー、ポリメチルメタクリレート、ブタジエンスチレン系、シリコーン樹脂等の有機フィラー等がある。

【0019】次に、本発明の接着フィルムの製造法について説明する。本発明における接着フィルムの製造は、前記したように、（1）熱可塑性樹脂と、分子量が400～1500の熱硬化性樹脂と、必要に応じてフィラーとを、有機溶媒中で混合し、（2）基材上に前記混合物の層を形成させ、（3）加熱・乾燥し、（4）基材を除去して、行なうことができる。

【0020】また、基材付き接着フィルムの製造では、上記（4）の工程を行うことなく、上記（1）～（3）の工程を行えばよい。フィラーとしては、先に挙げたようなフィラーを用いることができる。

【0021】使用できる熱可塑性樹脂は、前記したように特に限定するものではないが、好ましいものはポリイミド樹脂である。ポリイミド樹脂は、通常、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて製造できる。

【0022】使用できるテトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2, 2-ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）ブ

10

20

30

40

50

ロパン二無水物、1, 1-ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、1, 1-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、

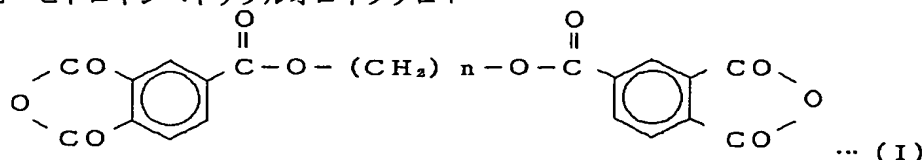
【0023】3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、

【0024】2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオフエン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ジメチルシラン二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）メチルフェニルシラン二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ジフェニルシラン二無水物、1, 4-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ジメチルシリル）ベンゼン二無水物、1, 3-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）-1, 1, 3, 3'-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニレンビス（トリメリテート無水物）、

【0025】エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス（エキソ-ビシクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸二無水物）スルホン、ビス（2, 2, 2）-オクト（7）-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水

7

物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸二無水物)、1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロ*



(ただし、 $n = 2 \sim 20$ の整数を示す。)で表されるテトラカルボン酸二無水物がある。特に好ましいポリイミド樹脂は、前記の式(I)のテトラカルボン酸二無水物の含量が全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂である。

【0027】前記式(Ⅰ)のテトラカルボン酸二無水物としては、nが2～5のとき、1, 2- (エチレン) ビス(トリメリテート二無水物)、1, 3- (トリメチレン) ビス(トリメリテート二無水物)、1, 4- (テトラメチレン) ビス(トリメリテート二無水物)、1, 5- (ペンタメチレン) ビス(トリメリテート二無水物)、nが6～20のとき、1, 6- (ヘキサメチレン) ビス(トリメリテート二無水物)、1, 7- (ヘプタメチレン) ビス(トリメリテート二無水物)、1, 8- (オクタメチレン) ビス(トリメリテート二無水物)、1, 9- (ノナメチレン) ビス(トリメリテート二無水物)、1, 10- (デカメチレン) ビス(トリメリテート二無水物)、1, 12- (ドデカメチレン) ビス(トリメリテート二無水物)、1, 16- (ヘキサデカメチレン) ビス(トリメリテート二無水物)、1, 18- (オクタデカメチレン) ビス(トリメリテート二無水物)、等があり、これら2種以上を併用してもよい。

【0028】上記式（I）のテトラカルボン酸二無水物は、無水トリメリット酸モノクロライド及び対応するジオールから合成することができる。また、全テトラカルボン酸二無水物に対して上記テトラカルボン酸二無水物の含まれる量を好ましくは30モル%以上とするのは、接着フィルムの低温接着性を保つためである。

【0029】前記ポリイミド樹脂の他の原料の一つであるジアミンとしては、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン等の脂肪族ジアミン、

* ピル) ベンゼンビス(トリメリット酸二無水物)、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物等のほか、

【0026】次の式（I）

【化3】

【0030】o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、

【0031】 3, 3' - ジアミノジフェニルケトン、
3, 4' - ジアミノジフェニルケトン、 4, 4' - ジア
ミノジフェニルケトン、 2, 2-ビス (3-アミノフェ
ニル) プロパン、 2, 2' - (3, 4' - ジアミノジフ
ェニル) プロパン、 2, 2-ビス (4-アミノフェニ
ル) プロパン、 2, 2-ビス (3-アミノフェニル) ヘ
キサフルオロプロパン、 2, 2- (3, 4' - ジアミノ
ジフェニル) ヘキサフルオロプロパン、 2, 2-ビス
(4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、 1,
3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、 1, 4-
ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、 1, 4-ビス
(4-アミノフェノキシ) ベンゼン、 3, 3' - (1,
4-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)) ビスア
ニリン、 3, 4' - (1, 4-フェニレンビス (1-メ
チルエチリデン)) ビスアニリン、 4, 4' - (1, 4
-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)) ビスア
ニリン、 2, 2-ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フ
ェニル) プロパン、 2, 2-ビス (4- (4-アミノフ
ェノキシ) フェニル) プロパン、 2, 2-ビス (4-
(3-アミノフェノキシ) フェニル) ヘキサフルオロプ
ロパン、 2, 2-ビス (4- (4-アミノフェノキシ)
フェニル) ヘキサフルオロプロパン、 ビス (4- (3-
アミノフェノキシ) フェニル) スルフィド、 ビス (4-

(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン等の芳香族ジアミンを挙げることができる。これは2種以上を混合して用いてもよい。

【0032】テトラカルボン酸二無水物とジアミンの縮合反応は、有機溶媒中で行う。この場合、テトラカルボン酸二無水物とジアミンは等モル又はほぼ等モルで用いるのが好ましく、各成分の添加順序は任意である。用いる有機溶媒としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリアルアミド、m-クレゾール、o-クロルフェノール等がある。

【0033】反応温度は80℃以下、好ましくは0~50℃である。反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇する。この場合、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸が生成する。

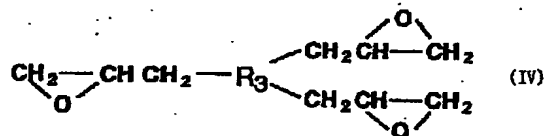
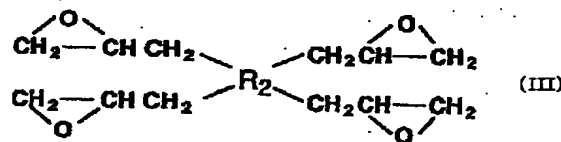
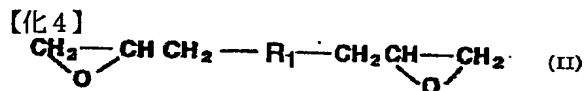
【0034】ポリイミドは、上記反応物(ポリアミド酸)を脱水閉環させて得ることができる。脱水閉環は120℃~250℃で熱処理する方法や化学的方法を用いて行うことができる。なお、本発明においてポリイミド樹脂とは、ポリイミド及びその前駆体を総称する。ポリイミドの前駆体には、ポリアミド酸のほか、ポリアミド酸が部分的にイミド化したものがある。

【0035】本発明の製造法で用いられる熱硬化性樹脂は、熱により橋かけ反応を起こす反応性化合物である。このような化合物としては、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、ビスマレイミド樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂、キシレン樹脂、フラン樹脂、ポリウレタン樹脂、ケトン樹脂、トリアリルシアヌレート樹脂、ポリイソシアネート系樹脂、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートを含む樹脂、トリアリルトリメリタートを含む樹脂、シクロペンタジエンからの熱硬化性樹脂、芳香族ジシアナミドの3量化による熱硬化性樹脂、芳香族ニトリルからの熱硬化性樹脂、縮合多環芳香族を含む熱硬化性樹脂等があり、それらの樹脂の中から分子量が400~1500の熱硬化性樹脂を選ぶ。分子量が400未満では、接着フィルムの重量減少量も、またアウトガス発生量(ヒューム量)も多く、1500を超えると熱硬化性樹脂の軟化点及び高温溶融粘度が高くなり、接着フィルムの接着条件が高温化するため好ましくない。なお、これら熱硬化性樹脂は2種類以上を用いてもよい。

【0036】硬化のために、硬化剤及び硬化促進剤(触媒)を適宜、使用することができる。例えば、エポキシ樹脂を使用する場合には、硬化剤としてはフェノール系化合物、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族ポリアミン、ポリアミド、脂肪族酸無水物、脂環族酸無水物、芳

香族酸無水物、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド、三フッ化ホウ素アミン錯体、イミダゾール類、第3級アミン等が挙げられ、その中で分子量が400~1500のものを選ぶ。硬化促進剤(触媒)としては熱硬化性樹脂を硬化させるものであれば特に制限はない。シアネート樹脂を使用する場合には、コバルト、亜鉛、銅等の金属塩や金属錯体を触媒とし、アルキルフェノール、ビスフェノール化合物、フェノールノボラック等のフェノール系化合物を助触媒とすることができる。

【0037】エポキシ樹脂を用いる場合、エポキシ樹脂は分子内に少なくとも2個のエポキシ基を含むものである。下記の式(II)~(IV)で表される化合物等があり、このうち、分子量が400~1500のものを選ぶ。



(式中、R₁は2価の有機基、R₂は4価の有機基、R₃は3価の有機基を示す。)

【0038】このようなエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、ビスフェノールS型のグリシジルエーテル、水添加ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、エチレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、プロピレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ナフタレン樹脂のグリシジルエーテル、3官能型のグリシジルエーテル、4官能型のグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂のグリシジルエーテル、ダイマー酸のグリシジルエステル、3官能型のグリシジリアミン、4官能型のグリシジリアミン、ナフタレン樹脂のグリシジリアミン、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂、ポリブタジエン変性エポキシ樹脂等が挙げられる。これらに1官能が含まれていてもよい。

【0039】エポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限されるものではない。例えば、前記のフェノール系化合物、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族ポリアミン、ポリアミド、脂肪族酸無水物、脂環族酸無水物、芳香族酸無水物、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド、三フッ化ホウ素アミン錯体、イミダゾール類、第3級アミン等が挙げられるが、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物が好ましく、分子量が400～1500のものから選ぶ。このようなものとしては例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、*t*-ブチルフェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジェンクレゾールノボラック樹脂、ジシクロペンタジェンフェノールノボラック樹脂、キシリレン変性フェノールノボラック樹脂、ポリパラビニルフェノール樹脂ナフトールノボラック樹脂、ビスフ*

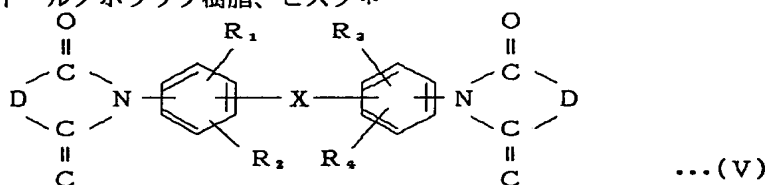
*エノールノボラック樹脂、トリスフェノールノボラック樹脂、テトラキスフェノールノボラック樹脂等が挙げられる。

【0040】シアネート樹脂を用いる場合、分子量が400～1500のものから選ぶ。このようなシアネートエステル樹脂としては、例えば、シアネートドフェノールジシクロペンタジェンアダクト、シアネートドノボラック等がある。

【0041】ビスマレイミド基を有する化合物（ビスマレイミド樹脂）としては、例えば、下記の式(V)～(VII)で表されるイミド化合物等がある。これらのうち、分子量が400～1500のものから選ぶ。

【0042】

【化5】

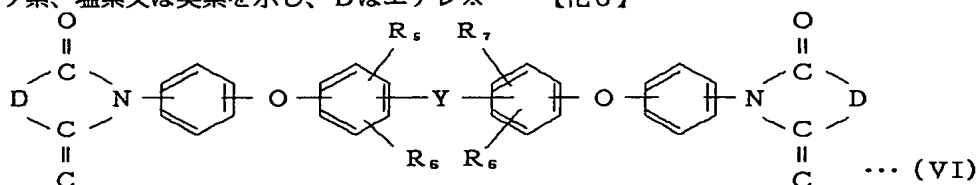


〔式中、XはO、CH₂、CF₂、SO₂、S、CO、C(CH₃)₂又はC(CF₃)₂を示し、R₁、R₂、R₃及びR₄はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素又は臭素を示し、Dはエチレ※

※ン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示す。〕

【0043】

【化6】

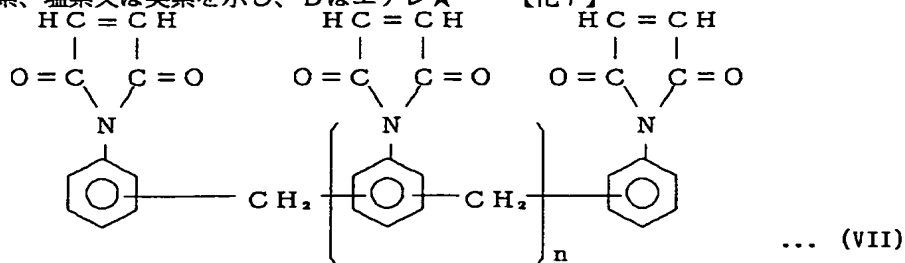


〔式中、YはO、CH₂、CF₂、SO₂、S、CO、C(CH₃)₂又はC(CF₃)₂を示し、R₅、R₆、R₇及びR₈はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素又は臭素を示し、Dはエチレ★

★ン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示す。〕

【0044】

【化7】



〔式中、mは1～3の整数を示す。〕

以上の熱硬化性樹脂のうち、エポキシ樹脂が好ましく用いられる。

【0045】本発明の接着フィルムの製造においては、熱可塑性樹脂100重量部に対し熱硬化性樹脂を好ましくは1～100重量部、更に好ましくは2～50重量部用いる。熱硬化性樹脂の使用量が100重量部を越える

と、接着フィルム加熱時の重量減少量及びアウトガス発生量（フューム発生量）が多くなり、また、フィルム形成性も悪くなる。1重量部未満では、熱時接着力が低下する。

【0046】熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である場合には、熱可塑性樹脂100重量部と、エポキシ基を有する化合物1～100重量部（更に好ましくは2～50重量

部)と、エポキシ樹脂硬化剤を0.02~120重量部(更に好ましくは0.1~80重量部)と硬化促進剤(触媒)を有機溶媒に溶解し、基材上に塗布して層を形成させ、加熱・乾燥することにより製造できる。

【0047】熱硬化性樹脂がシアネート樹脂である場合には、熱可塑性樹脂100重量部と、シアネートエステル基を有する化合物1~100重量部(更に好ましくは2~50重量部)と、前記した触媒及び助触媒を有機溶媒に溶解し、基材上に塗布して層を形成させ、加熱・乾燥することにより製造できる。

【0048】熱硬化性樹脂がビスマレイミド樹脂である場合には、熱可塑性樹脂100重量部と、ビスマレイミド基を有する化合物1~100重量部(更に好ましくは2~50重量部)を有機溶媒に溶解し、基材上に塗布して層を形成させ、加熱・乾燥することにより製造できる。

【0049】熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂と共にフィラーを含有させる場合のフィラーとしては、先に述べたような金属フィラー、無機フィラー又は有機フィラーを用いる。フィラーのうち、前記金属フィラーは接着フィルムに導電性またはチキソ性を付与する目的で添加され、無機フィラーは接着フィルムに低熱膨張性、低吸湿性を付与する目的で添加され、有機フィラーは接着フィルムに靱性を付与する目的で添加される。これら金属フィラー、無機フィラー又は有機フィラーはそれぞれ2種以上を用いることもできる。フィラーを用いた場合の混合・混練は、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミル等の分散機を適宜、組み合わせて行うことができる。

【0050】フィラーの量は、熱可塑性樹脂100重量部に対し0~8000重量部、好ましくは0~4000重量部の範囲である。8000重量部よりも多いと接着性が低下する。

【0051】フィラー含有の接着フィルムは、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂を有機溶媒に溶解後、フィラーを加え、必要に応じ他の成分を加え、混合・混練する。得られたペースト状混合物を、基材上に均一に塗布し、加熱・乾燥して製造する。

【0052】上記接着フィルムの製造の際に用いる有機溶媒は、材料を均一に溶解、混練または分散でき、加熱によって容易に除去できる溶媒とする。例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、ベンゼン、キシレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ジオキサン等がある。

【0053】加熱・乾燥は使用した溶媒が十分に揮散する条件、すなわち、おおむね60~200℃の温度で、0.1~90分間加熱して行う。その後、接着フィルム

は、室温下で基材から剥がして使用する、あるいは、基材付きのまま使用することもできる。

【0054】接着フィルムの製造時に使用する基材は、上記の接着フィルム製造時の加熱・乾燥条件に耐えるものであれば特に限定するものではない。例えば、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリエーテルナフタレートフィルム、メチルペンテンフィルム等がある。これらのフィルムは、シリコン系やシリカ系の離型剤で処理されたものであってもよい。

【0055】接着フィルムは、IC、LSI等の半導体素子と、42アロイリードフレーム、銅リードフレーム等のリードフレーム、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等のプラスチックフィルム、ガラス不織布等基材にエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等のプラスチックを含浸・硬化させたもの、アルミナ等のセラミックス等の支持部材との接着に用いることができる。すなわち、前記したような半導体素子と支持部材との間に本発明の接着フィルムを挟み、100~300℃、0.1~300秒間、加熱圧着して、両者を接着させる。その後、ワイヤーボンディング工程、封止材による封止工程を経て半導体装置(半導体パッケージ)とされる。

【0056】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

実施例1~8、比較例1~4

下記ポリイミドA~Cを熱可塑性樹脂として用い、表1~3の配合表に示す通り、No. 1~11のワニス(N o. 1~8:本発明の実施例1~8に関するもの、N o. 9~11:比較例1~3に関するもの)を調査した。ポリイミドA:デカメチレンビストリメリテート二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルメタンとから合成した。ポリイミドB:エメチレンビストリメリテート二無水物と2, 2'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパンとから合成した。ポリイミドC:デカメチレンビストリメリテート二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとから合成した。

【0057】なお、表1~3において、種々の記号は下記のものを意味する。

エピコート834:油化シェルエポキシ、ビスフェノール型エポキシ樹脂(エポキシ当量250)

ESC N-195:住友化学、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量200)

エピコート1001:油化シェルエポキシ、ビスフェノール型エポキシ樹脂(エポキシ当量475)

BE O-60E:新日本理化学、エチレンオキシド付加体ビスフェノール型エポキシ樹脂(エポキシ当量373)

BPO-60E:新日本理化学、プロピレンオキシド付加体ビスフェノール型エポキシ樹脂(エポキシ当量31

4)

XB4122:旭チバ、アルキレンオキシド付加体ビスフェノール型エポキシ樹脂(エポキシ当量336)

【0058】BMI-P:三井東圧化学、ノボラック型ビスマレイミド樹脂

REX-371:旭チバ、ノボラック型シアネート樹脂

W-100:新日本理化学、ヘキサンジオール型エポキシ樹脂(エポキシ当量150)

DME-100:新日本理化学、シクロヘキサンジメタノール型エポキシ樹脂(エポキシ当量155)

ESR-288:旭チバ、フェニルエーテル型シアネート樹脂

【0059】H-1:明和化成、フェノールノボラック(OH当量106)

XL-225:三井東圧化学、キシリレン変性フェノー*

表1 配合表

成分	ワニス番号			
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
熱可塑性樹脂				
ポリイミド	A	B	C	A
重量部	100	100	100	100
熱硬化性樹脂	エピコート	ESCNI95	エピコート	BEO-60E
	834		1001	
(分子量)	(500)	(778)	(900)	(746)
重量部	10	20	25	20
硬化剤	NH-7000	H-1 テトラキス		XL-225
(分子量)	(653)	(976)	(420)	P-TPA (474)
重量部	4.2	17.5	7.4	6.3
硬化促進剤	2P4MHZ	2MA-OK	2P4MHZ	2MA-OK
重量部	0.15	0.2	0.3	0.1
フィラー	無し	アルミナ	シリカ	シリカ
重量部	—	100	180	80
溶媒	DMAc	DMF	DMAc	DMAc
重量部	350	500	500	450

【0062】

※ ※【表2】

表2 配合表

成分	ワニス番号			
	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8
熱可塑性樹脂				
ポリイミド	B	A	C	B
重量部	100	100	100	100
熱硬化性樹脂	BPO-20E	XB4122	BMI-M	REX-371

*ルノボラック(OH当量175)

NH-7000:日本化薬、ナフトールノボラック(OH当量140)

テトラキスP-TPA:本州化学、テトラキスフェノールノボラック(OH当量118)

トリスフェノールTC:本州化学、トリスフェノールノボラック(OH当量160)

TrisP-PA:本州化学、トリスフェノールノボラック(OH当量141)

10 【0060】DMAc:ジメチルアセトアミド

DMF:ジメチルホルムアミド

NMP:N-メチルピロリドン

【0061】

【表1】

	(10)			特開平 1 1 - 1 4 0 3 8 6
17				18
(分子量)	(628)	(672)	(529)	(550)
重量部	3 0	2 5	2 0	3 0
硬化剤	トリスフェ ノールTC	TrisP-PA	—	—
(分子量)	(480)	(424)	—	—
重量部	1 5 . 3	1 0 . 5	—	—
硬化促進剤	2MA-OK	2P4MHZ	—	ナフテン酸Mn/ ノニルフェノール
重量部	0 . 2 5	0 . 3	—	0 . 1 5 / 1 . 0
フィラー	アルミナ	シリカ	シリカ	アルミナ
重量部	1 9 0	1 8 0	8 0	1 9 0
溶媒	DMF	DMAc	DMAc	DMF
重量部	4 0 0	5 0 0	4 5 0	4 0 0

【0063】

* * 【表3】

表3 配合表

成分	ワニス番号		
	No. 9	No. 1 0	No. 1 1
熱可塑性樹脂			
ポリイミド	A	A	B
重量部	1 0 0	1 0 0	1 0 0
熱硬化性樹脂	W-100	DME-100	ESR-288
(分子量)	(230)	(256)	(252)
重量部	2 0	2 0	3 0
硬化剤	H-1	XL-225	—
(分子量)	(653)	(976)	—
重量部	1 4 . 1	2 2 . 6	—
硬化促進剤	2MA-OK	2P4MHZ	ナフテン酸Cu/ ノニルフェノール
重量部	0 . 3	0 . 1	0 . 1 / 0 . 8
フィラー	シリカ	無し	アルミナ
重量部	8 0	—	1 9 0
溶媒	NMP	DMF	DMF
重量部	3 5 0	4 0 0	3 0 0

【0064】このワニスを50 μ mの厚さに基材（ポリプロピレンフィルム）上に塗布し、80℃で10分、続いて120℃で30分加熱し、その後、室温で基材から剥がして、接着フィルムを得た。得られた接着フィルム（実施例1～8：ワニス番号No. 1～8に対応；比較例1～3：ワニス番号No. 9～11に対応）はいずれも室温でベタツキはなく、自己支持性をもつフィルムであった。

※【0065】実施例1～8及び比較例1～3の接着フィルムの接着特性（剪断接着力及びピール強度）、並びに250℃で2分間加熱したときの重量減少量及びフューム付着量についての評価試験結果を表4、表5に示す。なお、比較例4は銀ペースト（日立化成工業株式会社製、商品名エピナール）である。

【0066】

※【表4】

表4 接着フィルムの評価試験結果

項目	実施例の番号							
	1	2	3	4	5	6	7	8

19									
剪断接着力									
(kgf/chip)	室温	10.3	11.0	11.5	12.3	11.7	14.0	14.5	11.8
	350℃	2.3	2.0	2.2	3.2	2.0	2.7	3.0	2.5
ピール強度									
(kgf/chip)	250℃	>3	2.5	2.3	>3	2.6	>3	>3	2.4
重量減少量									
($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)		42	40	39	42	46	34	42	37
フューム付着量									
($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)		9.1		2.3		2.9		1.8	
	2.8	1.2		5.1		3.9			

【0067】＜剪断接着力及びピール強度の測定法＞接着フィルムを4×4mm及び8×8mmの大きさに切断し、これを4×4mm及び8×8mmの大きさシリコンチップと42アロイ製リードフレームの間にそれぞれ挟み、500gの加重をかけて、260℃で3秒間圧着させたのち、次の方法で剪断接着力及びピール強度を測定した。剪断接着力：4×4mmのシリコンチップを4×4mmの接着フィルムで接着したサンプルを用いて、室*

* 温及び350℃、20秒加熱時の剪断接着力をプッシュプルゲージにより測定した。ピール強度：8×8mmのシリコンチップを8×8mmの接着フィルムで接着したサンプルを用いて、250℃、20秒加熱時のピール強度をプッシュプルゲージにより測定した。

【0068】

【表5】

表5 比較例の接着フィルム／銀ペーストの評価試験結果

項目	比較例の番号				4
	1	2	3		
剪断接着力					
(kgf/chip)	室温	12.0	11.3	12.5	12.4
	350℃	2.7	2.3	2.2	1.2
ピール強度					
(kgf/chip)	250℃	2.1	2.5	>3	0.4
重量減少量					
($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)		122	164	159	260
フューム付着量					
($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)		30.8	36.0	32.4	—

【0069】

【発明の効果】請求項1～5の接着フィルム及び請求項6～7の基材付き接着フィルムは、半導体素子等の電子部品とリードフレームや絶縁性支持基板等の支持部材の接着材料として、低温接着性、良好な熱時接着力及び高い半田耐熱性を有し、かつ、アウトガス（フューム）の発生が少ないので、半導体素子や加熱装置の汚染、ワイ※

※ヤボンド特性の低下等の問題を招かない。請求項8～15の製造法により、請求項1～7の接着フィルムを製造できる。請求項16の接着フィルム付き支持部材は、請求項17の半導体装置の中間製品である。請求項17の半導体装置は、実装時の250℃前後の半田付け熱処理に耐え得る高い半田耐熱性を有し、信頼性が高い。

フロントページの続き

(72)発明者 野村 真紀
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内